

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-181334

(43)Date of publication of application : 06.07.1999

(51)Int.Cl.

C09D 5/16
C09D 5/00
C09D127/16
C09D133/00
C09D161/20
C09D175/00
C09D183/04
C09D201/00

(21)Application number : 09-367347

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD
MITSUBISHI CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 24.12.1997

(72)Inventor : MIZUTANI KEITA
TOZAKI YOICHI
OKAI TOSHIHIRO

(54) COATING COMPOSITION, FILM FORMING METHOD AND COATED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which gives a coating film excellent in a rain contamination resistance, hardness, strength and a flaw resistance by making the composition contain a film forming resin, a partially hydrolyzed condensation compound of a specific alkoxy silane compound and an aggregate selected from between an inorganic aggregate and an organic polymer particle having a specific diameter.

SOLUTION: The composition is composed of a film forming resin preferably selected from among a thermoplastic resin, a thermosetting resin or a cold setting resin, a condensation compound obtained by partially hydrolyzing an alkoxy silane compound represented by formula $R1-Si-(OR2)_4-n$ and condensing thereof and at least one skeleton material selected from an inorganic skeleton material having a diameter of 0.1-40 μm and an organic polymer particle having a diameter of 0.01-30 μm (R1 is an 1-6C alkyl, a 2-11C epoxyalkyl, a 6-12C aryl, a 2-11C alkenyl, a 7-11C aralkyl, a 2-4C acyl, an 1-5C aminoalkyl, an 1-5C mercaptoalkyl or an 1-5C haloalkyl; R2 is a 1-6C alkyl or a 2-4C acyl; and n is 0-2).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181334

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 9 D 5/16

C 0 9 D 5/16

5/00

5/00

Z

127/16

127/16

133/00

133/00

161/20

161/20

審査請求 未請求 請求項の数22 F D (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-367347

(22) 出願日

平成9年(1997)12月24日

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 水谷 啓太

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ

イント株式会社内

(72) 発明者 戸崎 洋一

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ

イント株式会社内

(74) 代理人 弁理士 安富 康男 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗料組成物、塗膜形成方法及び塗装物

(57) 【要約】

【課題】 耐汚染性、なかでも、耐雨垂れ汚染性に優れ、かつ、高硬度で耐傷つき性に優れた塗膜を形成することができる塗料組成物、該塗料組成物を用いて耐汚染性塗膜を形成することができる塗膜形成方法、及び、耐汚染性塗膜で被覆された塗装物を提供する。

【解決手段】 (A) フィルム形成性樹脂、(B) アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物、及び、

(C) 大きさが0.1~40 μ mである無機骨材(c1)及び粒径が0.01~30 μ mである有機高分子粒子(c2)からなる群より選択される少なくとも1種の骨材を含んでなる塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) フィルム形成性樹脂、(B) 下記一般式(1)；



(式中、 R^1 は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～11のエポキシアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～11のアルケニル基、炭素数7～11のアラルキル基、炭素数2～4のアシル基、炭素数1～5のアミノアルキル基、炭素数1～5のメルカプトアルキル基又は炭素数1～5のハロアルキル基を表す。 R^2 は、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数2～4のアシル基を表す。 n は、0、1又は2である。)で表されるアルコキシシラン化合物を部分加水分解し、縮合して得られるアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物、並びに、(C) 大きさが0.1～40 μm である無機骨材(c1)及び粒径が0.01～30 μm である有機高分子粒子(c2)からなる群より選択される少なくとも1種の骨材を含んでなることを特徴とする塗料組成物。

【請求項2】 アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)は、一般式(1)において、 R^2 がメチル基であり $n=0$ であるテトラメトキシシランを、加水分解率100%未満の条件で部分加水分解し、縮合して得られるテトラメトキシシランの部分加水分解縮合物であって、前記テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物は、シラノール基($SiOH$ 基)とメトキシシリル基

($SiOMe$ 基)とのモル比が、($SiOH$ 基) / ($SiOMe$ 基) = 1/10以下であり、2～8量体の含有量が0～30重量%であり、重量平均分子量が1500～5000のものである請求項1記載の塗料組成物。

【請求項3】 骨材(C)の含有量が、塗料組成物固形分100重量部に対して、0.5～30重量部である請求項1又は2記載の塗料組成物。

【請求項4】 フィルム形成性樹脂(A)は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂又は常温硬化性樹脂である請求項1～3のいずれかに記載の塗料組成物。

【請求項5】 フィルム形成性樹脂(A)は、熱可塑性樹脂であり、前記熱可塑性樹脂は、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとアクリル樹脂との共重合物、ポリフッ化ビニリデンとアクリル樹脂との混合物、及び、プラスチックからなる群より選択される少なくとも1種である請求項4記載の塗料組成物。

【請求項6】 フィルム形成性樹脂(A)は、熱硬化性樹脂であり、前記熱硬化性樹脂は、ヒドロキシル価が5～300mg KOH/gであり、数平均分子量が500～20000のポリオール樹脂(a1)と、前記ポリオール樹脂(a1)と反応する硬化剤(a2)とからなるものである請求項4記載の塗料組成物。

【請求項7】 ポリオール樹脂(a1)は、アクリルポリオール樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、含フッ素ポリオール樹脂及びシリコンポリオール樹脂からなる

群より選択される少なくとも1種である請求項6記載の塗料組成物。

【請求項8】 硬化剤(a2)は、ブロックイソシアネート化合物及びアミノ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種である請求項6記載の塗料組成物。

【請求項9】 フィルム形成性樹脂(A)は、常温硬化性樹脂であり、前記常温硬化性樹脂は、ヒドロキシル価が5～300mg KOH/gであり、数平均分子量が500～20000のポリオール樹脂(a3)と、前記ポリオール樹脂(a3)と反応するイソシアネート硬化剤(a4)とからなるものである請求項4記載の塗料組成物。

【請求項10】 ポリオール樹脂(a3)は、アクリルポリオール樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、含フッ素ポリオール樹脂及びシリコンポリオール樹脂からなる群より選択される少なくとも1種である請求項9記載の塗料組成物。

【請求項11】 無機骨材(c1)は、けい酸塩、硫酸塩、シリカ、金属酸化物、珪藻土、ガラス及び天然又は合成の雲母からなる群より選択される少なくとも1種であって、モース硬度が5～8のものである請求項1～10のいずれかに記載の塗料組成物。

【請求項12】 無機骨材(c1)は、モース硬度が5～8であり、太さが1～30 μm であり、繊維長が1～200 μm であるガラス繊維である請求項1～11のいずれかに記載の塗料組成物。

【請求項13】 無機骨材(c1)は、一般式(1)で表されるアルコキシシラン化合物を部分加水分解し、縮合してなるアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物によりシランカップリング処理されたものである請求項1～12のいずれかに記載の塗料組成物。

【請求項14】 無機骨材(c1)は、一般式(1)において、 R^2 がメチル基であり $n=0$ であるテトラメトキシシランを、加水分解率100%未満の条件で部分加水分解し、縮合して得られるテトラメトキシシランの部分加水分解縮合物であって、シラノール基($SiOH$ 基)とメトキシシリル基($SiOMe$ 基)とのモル比が、($SiOH$ 基) / ($SiOMe$ 基) = 1/10以下であり、2～8量体の含有量が0～30重量%であり、重量平均分子量が1500～5000であるアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物によりシランカップリング処理されたものである請求項13記載の塗料組成物。

【請求項15】 無機骨材(c1)は、シリカ、並びに、シリカ以外の繊維状又は粒子状の無機骨材であって、モース硬度が5～8であり、けい酸塩、硫酸塩、金属酸化物、珪藻土、ガラス及び天然又は合成の雲母からなる群より選択される少なくとも1種からなるものであり、前記シリカと前記シリカ以外の繊維状又は粒子状の無機骨材との配合重量比が、(シリカ) / (シリカ以外

の無機骨材) = 2/98 ~ 30/70 である請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の塗料組成物。

【請求項 16】 有機高分子粒子 (c2) は、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂、シリコーン樹脂、セルロース樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、アミノ樹脂、及び、これらの変性樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種からなるものである請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の塗料組成物。

【請求項 17】 アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物 (B) の配合量は、塗料組成物固形分 100 重量部に対して、0.1 ~ 30 重量部である請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載の塗料組成物。

【請求項 18】 金属基材にプライマーを塗装した後、請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載の塗料組成物を塗装することを特徴とする耐汚染性塗膜の形成方法。

【請求項 19】 プライマーは、プライマー固形分 100 重量部に対して、(I) 繊維長若しくは粒径が 0.1 ~ 40 μm であり、モース硬度が 5 ~ 8 である繊維状若しくは粒子状の無機骨材 (c1) 0.5 ~ 30 重量部、及び/又は、(II) 粒径が 0.01 ~ 30 μm である有機高分子粒子 (c2) 0.5 ~ 30 重量部を含んでなるものであり、前記無機骨材 (c1) は、けい酸塩、硫酸塩、シリカ、金属酸化物、珪藻土、ガラス及び天然若しくは合成の雲母からなる群より選択される少なくとも 1 種であり、前記有機高分子粒子 (c2) は、ポリオレフィン樹脂、セルロース樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、アミノ樹脂、及び、これらの変性樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 18 記載の耐汚染性塗膜の形成方法。

【請求項 20】 請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載の塗料組成物を塗布した基材を焼き付けた後、更に、塗装された金属基材を水と接触させて加水分解反応を進行させる請求項 18 又は 19 記載の耐汚染性塗膜の形成方法。

【請求項 21】 得られる耐汚染性塗膜の水の動的後退張力 (Tr) が、55 dyn/cm 以上である請求項 18、19 又は 20 記載の耐汚染性塗膜の形成方法。

【請求項 22】 請求項 18、19、20 又は 21 記載の耐汚染性塗膜の形成方法により形成された耐汚染性塗膜で被覆されたことを特徴とする耐汚染性を有する塗装物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐汚染性を有し、かつ、高硬度、高強度であり耐傷つき性に優れた塗料組成物、塗膜形成方法及び塗装物に関する。

【0002】

【従来の技術】 外装建材、道路用資材、自動車等の車両、航空機等に使用される屋外用塗料は、油性速乾イン

キ、食品類、たばこ等による一般の汚染のほか、排気ガスによる汚染や、大気中の塵埃や汚染物質を含んだ雨垂れによる筋状の汚染、いわゆる雨垂れ汚染の影響を被る。このような汚染に対する耐汚染性を有する塗料組成物に関する技術課題は、一応の解決を見つめる。本発明者らは、これまで、耐雨垂れ汚染性や超低汚染性を有する塗膜や長期曝露においても低汚染性を有する塗膜を検討してきた。

【0003】 例えば、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物と、フィルム形成性樹脂及び無機系バインダーのうち少なくとも 1 種とを含み、水の動的後退張力が 55 dyn/cm 以上である塗膜 (特願平 9-69070 号) や、フィルム形成性樹脂と、オルガノシリカゾルと、テトラメトキシシラン部分加水分解縮合物とを含み、水の動的後退張力が 55 dyn/cm 以上である塗膜 (特願平 9-307914 号) は、耐汚染性や超低汚染性に優れており、屋外用の塗装に好適である。従って、耐雨垂れ汚染性、長期曝露における低汚染性等を実現する塗料組成物はすでに開発されている。

【0004】 ところで、例えば、高速道路トンネルの内装やガードレール、フェンス、雪滑りパネル等の道路資材、更に、建造物用サイディング材、マンション等の建築物用の目隠しパネル等の建材等では、その表面に、排気ガスによる疎水性のカーボンや埃、泥等の付着が避けられず、このような付着物を除去するためにブラシ洗浄等が行われる。しかしながら、このような強力な洗浄では、被汚染面をブラシにより擦ることになり、表面に擦り傷をつけるおそれがある。従って、特に、このような用途に使用される耐汚染性を有する塗膜は、十分な塗膜硬度を有し、耐傷つき性を有することが望ましい。

【0005】 また、積雪の多い地方では、屋根材のような建材に適用する塗料には、雪滑り性が必要とされている。しかしながら、雪中には、雨の場合と同様に、大気中の汚染物質や比較的大きな粉塵や砂粒子が含まれていることがあり、雪が滑る際に屋根材等の表面に傷をつける場合があり、滑り性に加えて、耐傷つき性も良好であることが望まれている。

【0006】 ところが、塗膜の耐汚染性と硬度等の他の要求性能とを同時に満足させることは困難である。すなわち、樹脂成分を工夫することにより、個々の汚染に対する性能やその他の性能のいくつかを満足させることは可能であるが、すべての要求性能を同時に満足させることは困難である。例えば、速乾油性インキ等による一般的な疎水性汚染に対しては、樹脂成分へシリコーン又はフッ素樹脂等の離型性成分を取り込むことによって、これに対する耐汚染性を付与することができるが、耐雨垂れ汚染性及び硬度等の性能を満足させることはできない。

【0007】 また、前述の第一の技術 (特願平 9-69070 号) においても、無機系バインダーを使用した場

合には、硬度は充分であっても、金属との密着性や耐衝撃性、加工性までは満足させることができない場合がある。前述の第二の技術（特願平9-307914号）においては、砂、土砂、ちり等の硬質の粉塵や雪溜りによる表面の傷つきを完全に防止することができる程度にまで硬度を高くするには、大量のシリカゾルを必要とし、実用性がない。

【0008】一方、塗膜の硬度や強度を高めるために、無機骨材や樹脂粒子のような骨材を塗料に添加することも提案されている。しかしながら、塗料にこのような骨材を添加すると、保存中に沈降、分離が生じ、塗料の貯蔵安定性が非常に悪くなり、骨材が均一に分散した塗膜を得ることが困難であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の現状に鑑み、耐汚染性、なかでも、耐雨垂れ汚染性に優れ、かつ、高硬度、高強度で耐傷つき性に優れた塗膜を形成することができる塗料組成物、該塗料組成物を用いて耐汚染性塗膜を形成することができる塗膜形成方法、及び、耐汚染性塗膜で被覆された塗装物を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) フィルム形成性樹脂、(B) 下記一般式(1)；



(式中、 R^1 は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～11のエポキシアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～11のアルケニル基、炭素数7～11のアラルキル基、炭素数2～4のアシル基、炭素数1～5のアミノアルキル基、炭素数1～5のメルカプトアルキル基又は炭素数1～5のハロアルキル基を表す。 R^2 は、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数2～4のアシル基を表す。 n は、0、1又は2である。)で表されるアルコキシシラン化合物を部分加水分解し、縮合して得られるアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物、並びに、(C) 大きさが0.1～40 μ mである無機骨材(c1)及び粒径が0.01～30 μ mである有機高分子粒子(c2)からなる群より選択される少なくとも1種の骨材を含んでなる塗料組成物である。

【0011】また、本発明は、金属基材にプライマーを塗装した後、上記本発明の塗料組成物を塗装する耐汚染性塗膜の形成方法である。更に、本発明は、上記本発明の耐汚染性塗膜の形成方法により形成された耐汚染性塗膜で被覆された耐汚染性を有する塗装物である。以下に本発明を詳述する。

【0012】本発明の塗料組成物は、フィルム形成性樹脂(A)、アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)及び骨材(C)を含んでなる。上記フィルム形成性樹脂(A)としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、常温硬化性樹脂のいずれであってもよい。本発明に

おいては、アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)と混合されるので、塗料組成物の貯蔵安定性の観点から、触媒を必要としない熱可塑性樹脂が好ましい。その理由としては、上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)が、上述したようにアルコキシシリル基を有しているため、塗料組成物に使用される酸やすず系化合物等の触媒と共存させた場合、水が混入すると、アルコキシシリル基の加水分解縮合反応が起こること等が考えられる。上記フィルム形成性樹脂(A)として、熱硬化性樹脂又は常温硬化性樹脂を使用する場合には、上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)と触媒成分とを分離した二液型の塗料組成物とすることが好ましい。

【0013】上記フィルム形成性樹脂(A)として使用される熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、常温硬化性樹脂について詳述する。

1. 熱可塑性樹脂

上記熱可塑性樹脂としては特に限定されないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとアクリル樹脂との共重合体、ポリフッ化ビニリデンとアクリル樹脂との混合物、プラスチックからなるものが好ましい。

【0014】上記ポリフッ化ビニリデンは、フッ化ビニリデンの重合体であり、例えば、高温高压下でラジカル重合開始剤等を用いた重合により得られるものである。

【0015】上記ポリフッ化ビニリデンとアクリル樹脂との共重合体は、フッ化ビニリデン又はそのプレポリマーと、アクリルモノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等とを共重合することにより得られるものである。上記共重合は、例えば、フッ化ビニリデン及びアクリルモノマーをラジカル重合開始剤の存在下、重合させること等により得ることができる。上記モノマーの重量混合比は、(フッ化ビニリデン)/(アクリルモノマー) = 99/1～50/50が好ましい。

【0016】上記ポリフッ化ビニリデンとアクリル樹脂との混合物は、上記ポリフッ化ビニリデンと、上記アクリルモノマーを重合して得られるアクリル樹脂とを混合したものである。上記ポリフッ化ビニリデンと上記アクリル樹脂との混合比は、(ポリフッ化ビニリデン)/(アクリル樹脂) = 95/5～40/60が好ましい。より好ましくは、90/10～50/50である。

【0017】上記プラスチックとしては特に限定されず、例えば、塩化ビニルゾル、ポリエチレンゾル等のポリオレフィン等を挙げることができる。

【0018】2. 熱硬化性樹脂

上記熱硬化性樹脂としては特に限定されないが、ポリオール樹脂(a1)が好ましく、これと反応可能な硬化剤(a2)が併用される。上記ポリオール樹脂(a1)は、ヒドロキシル価が5～300mg KOH/gである

ものが好ましい。ヒドロキシル価が5mg KOH/g未満であると、硬化性反応基量が少なすぎて硬化性が低下し、300mg KOH/gを超えると、得られる塗膜に親水性基が残留し、塗膜の耐水性、耐酸性及び耐アルカリ性が低下する。より好ましくは、30~200mg KOH/gである。

【0019】上記ポリオール樹脂(a1)は、数平均分子量が500~20000であるものが好ましい。数平均分子量が500未満であると、得られる塗膜の機械的強度が低下し、20000を超えると、塗料組成物の粘度が高くなりすぎて、塗装性が低下する。より好ましくは、1800~20000である。

【0020】上記ポリオール樹脂(a1)としては特に限定されず、例えば、アクリルポリオール樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、含フッ素ポリオール樹脂、シリコーンポリオール樹脂等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。以下に、これらの樹脂について詳しく説明する。

【0021】(i) アクリルポリオール樹脂
上記アクリルポリオール樹脂は、ヒドロキシル基含有アクリルモノマーと他のエチレン性不飽和モノマーとを常法により共重合することにより得られるものである。上記ヒドロキシル基含有アクリルモノマーとしては特に限定されず、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類等を挙げることができる。

【0022】上記ヒドロキシル基含有アクリルモノマーと共重合可能なエチレン性不飽和モノマーとしては特に限定されず、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類；スチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸等のビニル化合物；グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有モノマー；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド等のアミノ基含有モノマーやアクリルアミド類等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0023】上記アクリルポリオール樹脂としては、塗膜に柔軟性を与え、プレコートメタル(PCM)としての加工性を高めるために、ε-カプロラクトン変性アク

リルモノマー等のラクトンで変性されたモノマーのようにソフトセグメントを含有するモノマーを使用したもの、すなわち、ラクトン変性アクリルポリオール樹脂が好ましい。

【0024】上記ソフトセグメントを含有するモノマーとしては、市販されているものもある。例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/ε-カプロラクトン付加体やポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートは、プラクセルFAシリーズ、プラクセルFMシリーズ(いずれもダイセル化学工業社製)として市販されている。上記アクリルポリオール樹脂は、必要に応じて、アルコキシシリル基が導入されていてもよい。

【0025】(ii) ポリエステルポリオール樹脂
上記ポリエステルポリオール樹脂は、多価カルボン酸を主体とした酸成分と、多価アルコールを主体としたアルコール成分との重縮合物である。上記酸成分としては特に限定されず、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその無水物；こはく酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸等を挙げることができる。

【0026】上記のほか、微量成分として、γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトン等のラクトン類；これらに対応するヒドロキシカルボン酸；p-オキシエトキシ安息香酸等の芳香族オキシモノカルボン酸；トリメリット酸、トリメジン酸、ピロメリット酸等の3価以上の多価カルボン酸等を含有してもよい。

【0027】上記アルコール成分としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,5-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノールSアルキレンオキサイド付加物；1,2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、2,3-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,4-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,2-ドデカンジオール、1,2-オクタデカンジオール等の側鎖を有する脂肪族グリコール等を挙げることができる。上記のほか、微量成分として、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の3価以上の多価アルコール等を使用してもよい。

【0028】上記ポリエステルポリオール樹脂は、必要に応じて、他の成分、例えば、シリコーン成分、アクリル成分等と結合されていてもよい。上記シリコーン成分

が導入されたポリエステルポリオール樹脂としては、市販されているものもあり、例えば、TA 22-293 J (ヒドロキシル価約170mg KOH/g、数平均分子量約2400、日立化成工業社製)等を挙げるができる。

【0029】(iii) 含フッ素ポリオール樹脂

上記含フッ素ポリオール樹脂は、ヒドロキシル基含有ラジカル重合性不飽和モノマー、フルオロオレフィンモノマー、及び、必要に応じて、他のラジカル重合性不飽和モノマーを共重合させることにより得られるもの、又は、フルオロオレフィンモノマーのみ若しくはフルオロオレフィンモノマー及び他のラジカル重合性不飽和モノマーを重合させて得られるヒドロキシル基を有しないフッ素ポリマーに、アクリルポリオール樹脂を混合したものである。

【0030】上記ヒドロキシル基含有ラジカル重合性不飽和モノマーとしては特に限定されず、例えば、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシペンチルビニルエーテル等のヒドロキシアリールエーテル類；エチレングリコールモノアリールエーテル、ジエチレングリコールモノアリールエーテル、トリエチレングリコールモノアリールエーテル等のヒドロキシアリールエーテル類等を挙げるができる。

【0031】上記フルオロオレフィンモノマーとしては、二フッ化オレフィンモノマー、三フッ化オレフィンモノマー及び四フッ化オレフィンモノマーがあり、具体的には、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、三フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレン等を挙げるができる。

【0032】上記他のラジカル重合性不飽和モノマーとしては特に限定されず、要求される塗膜の物性に応じて、公知のモノマーから適宜選択することができる。このようなモノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン等の α -オレフィン類；エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類；酢酸ビニル、乳酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル等の脂肪族イソプロペニル等の脂肪酸エステル類等を挙げるができる。

【0033】上記フッ素ポリマーに混合されるポリオール樹脂としては、上記ヒドロキシル基含有ラジカル重合性不飽和モノマー；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル等のヒドロキシル基含有アクリルモノマー類；アクリル酸、メタクリル酸等のアルキルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸等のエチレン性不飽和カルボン酸類；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族モノマー類；アクリル酸、メタクリル酸等のアミド

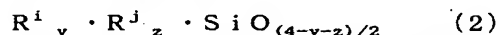
化合物及びその誘導体等のアミド類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を共重合させて得られるものを挙げるができる。

【0034】上記含フッ素ポリオール樹脂としては、必要に応じて、酸価を有するものを使用してもよい。上記含フッ素ポリオール樹脂に酸基を導入する方法としては、例えば、含フッ素ポリオール樹脂のヒドロキシル基の一部を多塩基酸無水物、例えば、無水コハク酸等を、常法により付加反応させることによって行うことができる。

【0035】上記含フッ素ポリオール樹脂及び上記フッ素樹脂は、二フッ化型ポリビニリデンフルオリド(PVDF)系、三フッ化型フルオロエチレンビニルエーテル共重合体(FEVE)系、四フッ化FEVE系等のように市販されているものもある。例えば、二フッ化型PVDF系としては、カイナー500(エルファトケム社製)等を使用することができる。このものは、ヒドロキシル基を有しないので、ヒドロキシル基含有アクリルポリオール樹脂を混合して使用する。また、三フッ化型FEVE系としては、ルミフロンシリーズ(旭硝子社製)、セフラルコートシリーズ(セントラル硝子社製)等を使用することができ、四フッ化型FEVE系としては、ゼッフルシリーズ(ダイキン工業社製)等を使用することができる。その他、いわゆるフッ化アクリル樹脂として、コータックス(東レ社製)等を使用することができる。なかでも、三フッ化型FEVE系のもの、四フッ化型FEVE系のものが好ましい。これらは、そのまま、又は、ヒドロキシル基含有アクリルポリオール樹脂と混合し、ヒドロキシル価を調整した後、使用される。

【0036】(iv) シリコーンポリオール樹脂

上記シリコーンポリオール樹脂は、分子内に少なくとも2個のアルコール性ヒドロキシル基を有するオルガノポリシロキサン、又は、上記オルガノポリシロキサンに他の樹脂を混合若しくはグラフトした変性シリコーンポリオール樹脂である。上記シリコーンポリオール樹脂としては、特公平2-61481号公報に記載されているような下記一般式(2)；



(式中、 R^i は、水素、メチル基、炭素数1~20のアルコキシ基若しくはアリール基、アリロキシ基、又は、炭素数2~100の鎖中にエステル結合、エーテル結合、ウレタン結合若しくは炭素-炭素不飽和結合を有する有機基を表す。 R^j は、ヒドロキシル基を有し、炭素数2~100の鎖中にエステル結合、エーテル結合、ウレタン結合、炭素-炭素不飽和結合を有する有機基を表す。 y, z は、 $0 < y < 4$ 、 $0 < z < 4$ であり、かつ、 $2 \leq y + z < 4$ を満たす正の整数を表す。)で表されるもの等を使用することができる。なかでも、製造の容易さ、塗装作業性、硬化性の点から、 R^i がメチル基、プロピル基又はフェニル基であり、 R^j が HOC_2

$\text{H}_4\text{OC}_3\text{H}_6$ —であり、 y 及び z が $0 < y < 2$ 及び $0 < z < 2$ であり、かつ、 $y + z < 3$ を満足する正の整数であるものが好ましい。

【0037】上記シリコーンポリオール樹脂は、他のポリオール樹脂と組み合わせて使用することができる。上記他のポリオール樹脂としては、ヒドロキシル基を含有し、かつ、ヒドロキシル価が $5 \sim 300 \text{ mg KOH/g}$ 、好ましくは、 $30 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ のものであれば特に限定されず、例えば、上述したアクリルポリオール樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、含フッ素ポリオール樹脂等を挙げることができる。また、これらの樹脂のほか、アクリル変性アルキド樹脂、アクリル変性ポリエステル樹脂、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとから得られるエポキシ樹脂等を使用することもできる。

【0038】上記シリコーンポリオール樹脂と上記他のポリオール樹脂との混合比は、シリコーンポリオール樹脂 3～70 重量部に対して、他のポリオール樹脂 97～30 重量部が好ましい。シリコーンポリオール樹脂が 3 重量部未満であると、シリコーンによる耐候性、耐薬品性等の特性が充分に発揮されず、70 重量部を超えると、シリコーンポリオール樹脂と他のポリオール樹脂との相溶性が低下する。

【0039】上記ポリオール樹脂 (a1) として上記シリコーンポリオール樹脂を使用する場合、上記シリコーンポリオール樹脂と上記他のポリオール樹脂とを併用することにより、他の成分との相溶性や顔料分散安定性；密着性、伸び、硬度等の目的の塗膜に応じた物性を調整することができる。

【0040】上記ポリオール樹脂 (a1) と反応可能な硬化剤 (a2) としては特に限定されないが、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、アミノ樹脂等を挙げることができる。なかでも、ブロックイソシアネート化合物、アミノ樹脂が好ましい。

【0041】上記イソシアネート化合物としては、1 分子中に少なくとも 2 個のイソシアネート基を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート (TMDI) 等の脂肪族ジイソシアネート類；イソホロンジイソシアネート (IPDI) 等の脂環族ジイソシアネート類；キシリレンジイソシアネート (XDI) 等の芳香族—脂肪族ジイソシアネート類；トリレンジイソシアネート (TDI)、4, 4—ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 等の芳香族ジイソシアネート類；ダイマー酸ジイソシアネート (DDI)、水素化された TDI (HTDI)、水素化された XDI (H6XDI)、水素化された MDI (H12MDI) 等の水素添加ジイソシアネート類；これらの 2 量体、3 量体、4 量体以上の多量体のポリイソシアネート類；これらとトリメチロールプロパン等の多価アルコ

ール、水又は低分子量ポリエステル樹脂との付加物等を挙げることができる。

【0042】上記イソシアネート化合物は、得られる塗料組成物の安定性を高めるために、通常、反応基を適当なブロック化剤でブロックしたブロックイソシアネート化合物として使用される。上記ブロック化剤としては特に限定されず、例えば、メチルエチルケトオキシム、アセトキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム等のオキシム系ブロック化剤； m -クレゾール、キシレノール等のフェノール系ブロック化剤；メタノール、エタノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノエチルエーテル等のアルコール系ブロック化剤； ϵ -カプロラクタム等のラクタム系ブロック化剤；マロン酸ジエチル、アセト酢酸エステル等のジケトン系ブロック化剤；チオフェノール等のメルカプタン系ブロック化剤；チオ尿素等の尿素系ブロック化剤；イミダゾール系ブロック化剤；カルバミン酸系ブロック化剤等を挙げることができる。なかでも、ラクタム系ブロック化剤、オキシム系ブロック化剤、ジケトン系ブロック化剤が好ましい。

【0043】上記ブロックイソシアネート化合物は、常法により、上記イソシアネート化合物及び上記ブロック化剤を遊離のイソシアネート基がなくなるまで反応させて得られる。これらは市販されているものもあり、例えば、デスモジュールシリーズ（住友バイエルウレタン社製）、バーノック D シリーズ（大日本インキ化学工業社製）、タケネート B シリーズ（武田薬品工業社製）、コロネート 2500 シリーズ（日本ポリウレタン工業社製）等を使用することができる。

【0044】上記硬化剤 (a2) として上記ブロックイソシアネート化合物を使用する場合、上記ブロックイソシアネート化合物の配合量は、上記ポリオール樹脂 (a1) のヒドロキシル価に対して、当量以上のイソシアネート基を提供することができる量であればよく、通常は、当量の 0.8～1.5 倍が好ましい。少なすぎると、硬化性が低下し、軟弱な塗膜しか得ることができず、硬度だけではなく、耐酸性、耐アルカリ性、耐汚染性も低下し、多すぎると、添加した量に対する充分な効果が得られないばかりでなく、ブロックイソシアネート化合物が多量に添加されるために、ポリオール樹脂 (a1) の物性に基づいて設計された塗膜の強度、硬度、加工性等の物性が低下し、耐酸性、耐アルカリ性も低下する。また、塗膜が黄変しやすく、耐候性も低下しやすい。より好ましくは、当量の 1.0～1.2 倍である。

【0045】上記硬化剤 (a2) として上記イソシアネート化合物又はブロックイソシアネート化合物を使用する場合には、上記ポリオール樹脂 (a1) との反応を促進するために、通常、触媒として、公知のすず化合物、金属キレート化合物類等を使用することが好ましい。

【0046】上記すず化合物としては特に限定されず、例えば、ジブチルスズラウレート、ジブチルスズオクテート、ジブチルスズジアセート等の有機すず化合物等を挙げることができる。上記金属キレート化合物類としては特に限定されず、例えば、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、チタニウムテトラキス（アセチルアセトネート）、チタニウムビス（アセチルアセトネート）、チタニウムビス（ブトキシ）ビス（アセチルアセトネート）、チタニウムビス（イソプロポキシ）ビス（アセチルアセトネート）、ジルコニウムビス（ブトキシ）ビス（アセチルアセトネート）、ジルコニウムビス（イソプロポキシ）ビス（アセチルアセトネート）等を挙げることができる。なかでも、すず化合物が好ましい。

【0047】上記アミノ樹脂としては特に限定されず、例えば、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、グリコールウリル樹脂、尿素樹脂等を挙げることができる。上記メラミン樹脂は、高イミノ型アルキルエーテル化メラミン樹脂、メチロール型アルキルエーテル化メラミン樹脂、アルキルエーテル化メラミン樹脂、混合アルキルエーテル化メラミン樹脂等に分類されるが、いずれも使用することができ、焼き付け温度、塗膜の物性に応じて、適宜選択可能である。イミノ基やメチロール基を有するものは、一般に耐水性が低下するので、塗膜の耐水性の点からアルキルエーテル化メラミン樹脂、混合アルキルエーテル化メラミン樹脂を使用することが好ましい。上記アルキルエーテル化メラミン樹脂、混合アルキルエーテル化メラミン樹脂は、塗料組成物の貯蔵安定性が良好であるうえ、メラミン樹脂が疎水性となるため、塗膜を形成した際に、メラミン樹脂が塗膜上層部に偏在して、表層の架橋密度が上昇し、汚染物質の塗膜内部への浸透を抑制して、耐汚染性を向上させることができる。

【0048】上記アルキルエーテル化メラミン樹脂としては、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基によりエーテル化されたブチル化メラミン樹脂、メチル基によりエーテル化されたメチル化メラミン樹脂、及び、メチル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基によりエーテル化されたメチル／ブチル混合エーテル化メラミン樹脂等を挙げることができる。これらは市販されているものを使用してもよい。

【0049】上記硬化剤（a2）として上記アミノ樹脂を使用する場合、上記アミノ樹脂の配合量は、ポリオール樹脂（a1）のヒドロキシル価に対して、当量以上のアルコキシル基を提供することができる量であればよく、通常、〔ポリオール樹脂（a1）〕／〔アミノ樹脂〕の重量比として、9／5～5／5が好ましい。より好ましくは、8／2～6／4である。

【0050】上記硬化剤（a2）として上記アミノ樹脂を使用する場合には、通常、ポリオール樹脂（a1）との反応を促進する触媒を必要とする。上記触媒としては、酸触媒を使用することが好ましい。上記酸触媒とし

ては特に限定されず、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ジニルナフタレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸及びその塩；有機りん酸塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸等の有機ホスホン酸及びそのアミン塩等を挙げることができる。なかでも、芳香族スルホン酸、芳香族スルホン酸のアミン塩が好ましい。これらの酸触媒のカウンターカチオンとしては、アミンが好ましい。

【0051】上記酸触媒の配合量は、通常、上記ポリオール樹脂（a1）とアミノ樹脂との合計100重量部に対して、0.5～3重量部が好ましい。0.5重量部未満であると、硬化性が低下し、軟弱な塗膜しか得られず、硬度のみならず、耐酸性、耐アルカリ性、耐汚染性も低下し、3重量部を超えると、添加した量に応じた効果が得られない。

【0052】3. 常温硬化性樹脂

上記常温硬化性樹脂としては特に限定されないが、ポリオール樹脂（a3）が好ましく、これと反応可能なイソシアネート硬化剤（a4）が併用される。上記ポリオール樹脂（a3）は、ヒドロキシル価が5～300mg KOH/gであるものが好ましい。ヒドロキシル価が5mg KOH/g未満であると、硬化性反応基量が少なすぎて硬化性が低下し、300mg KOH/gを超えると、得られる塗膜に親水性基が残留し、塗膜の耐水性、耐酸性及び耐アルカリ性が低下する。より好ましくは、30～200mg KOH/gである。

【0053】上記ポリオール樹脂（a3）は、数平均分子量が500～20000であるものが好ましい。数平均分子量が500未満であると、得られる塗膜の機械的強度が低下し、20000を超えると、塗料組成物の粘度が高くなりすぎて、塗装性が低下する。より好ましくは、1800～20000である。

【0054】上記ポリオール樹脂（a3）としては特に限定されず、例えば、熱硬化性樹脂のポリオール樹脂（a1）として例示したもの等を挙げることができる。なかでも、アクリルポリオール樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、含フッ素ポリオール樹脂、シリコンポリオール樹脂が好ましい。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0055】上記イソシアネート硬化剤（a4）は、ブロック化剤によりブロックされていないイソシアネート化合物である。上記イソシアネート硬化剤（a4）としてブロックされたイソシアネート化合物を使用すると、常温で硬化することができない。上記ブロックされていないイソシアネート化合物としては特に限定されず、例えば、硬化剤（a2）で例示したもの等を挙げることができる。

【0056】上記フィルム形成性樹脂（A）は、必要に応じて、着色顔料、体質顔料、防錆顔料等の顔料が添加

されていてもよい。

【0057】本発明で使用されるアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)は、下記一般式(1)；
$$R^1_n - Si - (OR^2)_{4-n} \quad (1)$$

(式中、 R^1 は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～11のエポキシアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～11のアルケニル基、炭素数7～11のアラルキル基、炭素数2～4のアシル基、炭素数1～5のアミノアルキル基、炭素数1～5のメルカプトアルキル基又は炭素数1～5のハロアルキル基を表す。 R^2 は、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数2～4のアシル基を表す。 n は、0、1又は2である。)で表されるアルコキシシラン化合物を部分加水分解し、縮合して得られるアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物である。上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)は、得られる塗膜において親水化剤の役割を果たすものである。また、上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)は、得られる塗膜の硬度、耐酸性及び耐アルカリ性を向上させることができる。

【0058】上記 R^1 は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～11のエポキシアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数2～11のアルケニル基、炭素数7～11のアラルキル基、炭素数2～4のアシル基、炭素数1～5のアミノアルキル基、炭素数1～5のメルカプトアルキル基、又は、炭素数1～5のハロアルキル基を表す。上記炭素数1～6のアルキル基としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基等の鎖状のもの；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の環状のもの等を挙げることができる。なかでも、加水分解反応性及び縮合反応性が良好であるので、メチル基、エチル基、 n -ブチル基が好ましい。

【0059】上記炭素数2～11のエポキシアルキル基としては特に限定されず、例えば、 γ -グリシドキシプロピル基、3、4-エポキシシクロヘキシル基等を挙げることができる。上記炭素数6～12のアリール基としては特に限定されず、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基等を挙げることができる。上記炭素数2～11のアルケニル基としては特に限定されず、例えば、ビニル基、アリル基、 γ -アクリロイルオキシプロピル基、 γ -メタクリロイルオキシプロピル基等を挙げることができる。上記炭素数7～11のアラルキル基としては特に限定されず、例えば、ベンジル基等を挙げることができる。

【0060】上記炭素数2～4のアシル基としては特に限定されず、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基等を挙げることができる。上記炭素数1～5のアミノアルキル基としては特に限定されず、例えば、 γ -アミノプロピル基等を挙げることができる。上記炭素数1～5のメルカプトアルキル基としては特に限定されず、例えば、 γ -

メルカプトプロピル基等を挙げることができる。上記炭素数1～5のハロアルキル基としては特に限定されず、例えば、 γ -クロロプロピル基等を挙げることができる。

【0061】上記 R^1 としては、得られる塗膜の物性と反応性を考慮して、適宜選択することができる。例えば、塗膜のクラックを抑制したり、耐アルカリ性を付与したい場合、上記 R^1 としては、フェニル基を選択すること等が公知である。通常は、上記 R^1 としては、メチル基及びエチル基が一般的であり、反応性の点から、メチル基が多用されている。

【0062】上記 R^2 は、炭素数1～6のアルキル基、又は、炭素数2～4のアシル基を表す。上記炭素数1～6のアルキル基としては特に限定されず、例えば、上記 R^1 で例示したもの等を挙げることができる。なかでも、メチル基、エチル基、 n -ブチル基が好ましい。上記炭素数2～4のアシル基としては特に限定されず、例えば、上記 R^1 で例示したもの等を挙げることができる。上記 R^2 としては、通常、加水分解反応性、縮合反応性を考慮して、メチル基及びエチル基が一般的であり、メチル基が多用される。

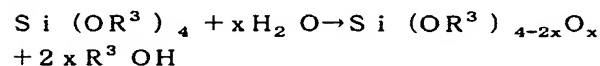
【0063】上記 n は、0、1又は2である。上記 n の数は、アルコキシシランの数を表し、 $n=0$ の場合には、4官能、 $n=1$ の場合には、3官能、 $n=2$ の場合には、2官能を表す。 $n \geq 3$ の場合、このアルコキシシラン化合物のアルコキシシリル基が、加水分解、縮合の際に消費され、アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物のSiOH基及びSiOR基、すなわち、反応性官能基の数が減少し、硬化反応性が低下する。本発明においては、上記 n は、0であることが好ましい。

【0064】上記アルコキシシラン化合物としては特に限定されず、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等の4官能のアルコキシシラン化合物；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン等の3官能のアルコキシシラン化合物等を挙げることができる。なかでも、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシランが好ましく、更に好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランである。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0065】上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)は、公知の方法により製造することができる。例えば、上記アルコキシシラン化合物に、必要量の水と触媒とを加え、加水分解、縮合反応によって生じ

るアルコールを除去することにより得る。また、上記アルコキシシラン化合物の縮合体であるオリゴマーを得た後、該オリゴマーを反応させることによっても得ることができる。

【0066】上記加水分解に使用される水の必要量は、所望の加水分解率から決定される。上記加水分解率は、4官能アルコキシシラン化合物の場合、加水分解反応は、



と表されるので、

$$\text{加水分解率}(\%) = (2x/4) \times 100 = (x/2) \times 100$$

となる。

【0067】この場合、すべてのアルコキシシリル基を加水分解、縮合するのに必要な理論量の水を添加して加水分解、縮合した場合を加水分解率100%として計算する。すなわち、上記式から明らかなように、本発明においては、4官能のアルコキシシラン化合物が有する全アルコキシシリル基のモル数の1/2倍のモル数の水を添加した場合を加水分解率100%として計算したものを、加水分解率とする。

【0068】通常、上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)を得るための加水分解率は、 $0\% < \text{加水分解率} < 100\%$

である。加水分解率が100%であるものは、完全な SiO_2 の固体であり、加水分解率が70%を超えるものは、ゼラチン状のゲル又は固体であり、加水分解率が65~70%のものは粘度が高く、更に空気中のわずかな水分と反応してゲル化してしまい、貯蔵安定性が悪いので、30~60%程度の加水分解率のものが最も好ましい。しかしながら、100%に近い加水分解率を有するものであっても、適当な溶媒を選択することによって、十分な貯蔵安定性を示す場合があるので、加水分解率は、上記範囲に限定されるものではない。

【0069】上記加水分解に使用される水としては特に限定されないが、一般に塗膜中にイオン等の不純物が残存すると塗膜性能が低下するので、目的とする塗膜の物性等に応じて、脱イオン水、純水又は超純水を使用することが好ましい。

【0070】上記アルコキシシラン化合物の加水分解、縮合反応に用いられる触媒としては特に限定されず、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、りん酸等の無機酸；ぎ酸、プロピオン酸、シュウ酸、パラトルエンスルホン酸、安息香酸、フタル酸、マレイン酸等の有機酸；水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、アンモニア等のアルカリ触媒；有機金属；金属アルコキシド；ジブチルすずラウレート、ジブチルすずオクチエート、ジブチルすずジアセート等の有機すず化合物；アルミニウムトリシ（アセチルアセトネート）、チタニウムテトラ

キス（アセチルアセトネート）、チタニウムビス（ブトキシ）ビス（アセチルアセトネート）、チタニウムビス（イソプロポキシ）ビス（アセチルアセトネート）、ジルコニウムテトラキス（アセチルアセトネート）、ジルコニウムビス（イソプロポキシ）ビス（アセチルアセトネート）等の金属キレート化合物；ほう素ブトキシド、ほう酸等のほう素化合物等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、得られる部分加水分解縮合物及び得られる塗料組成物の貯蔵安定性の観点から、カルボン酸、金属キレート化合物及びほう素化合物のなかから1種又は2種以上を使用することが好ましい。

【0071】上記触媒の添加量は、特に限定されるものではないが、通常、アルコキシシラン化合物100重量部に対して、0.1~10重量部が好ましい。より好ましくは、0.5~5重量部である。

【0072】上記溶媒としては特に限定されず、例えば、アルコール、エーテル、ケトン等の有機溶媒等を挙げることができる。

【0073】上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)のうち、加水分解率が100%未満であるものは、上述の方法により製造すると、モノマー、2量体、3量体、それ以上の多量体が混在する。しかしながら、上記モノマー等の低分子量成分が含有していると、この部分加水分解縮合物そのものの貯蔵安定性が低下したり、これを使用した塗料組成物の貯蔵安定性が低下する場合があります。また、該塗料組成物の塗膜性能、例えば、耐水性、耐酸性、耐アルカリ性、耐クラック性等が低下させやすい。従って、まず、アルコキシシラン化合物そのものであるモノマーを除去しておくことが好ましい。除去後の上記アルコキシシラン化合物（モノマー）の含有量は、上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)中、1重量%以下であることが好ましい。より好ましくは、0.3重量%以下である。上記アルコキシシラン化合物（モノマー）の除去方法としては特に限定されず、公知の方法で行うことができる。

【0074】上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)としては、反応性に富んでおり、また、骨材(C)の塗料組成物中での沈降を防止することができるので、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物が好ましい。上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物(B)として上記テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物を使用した場合、これを含有する塗料組成物を硬化させる際に、高温で焼き付ける必要がなく、また、硬化に長時間を要しない。

【0075】上記テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物のうち、加水分解率100%未満の条件で加水分解、縮合して得られるものとしては、加水分解率が10~70%であるものが好ましい。10%未満であると、モノマーが残存しやすく、70%を超えると、分子量を

本発明で用いるアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物（Ｂ）の範囲に制御するのが困難であり、大きな粒子になりやすく、他の成分と相溶しにくい、塗料組成物の貯蔵安定性が低下する。より好ましくは、３５～７０％である。

【００７６】このようなテトラメトキシシランの部分加水分解縮合物としては、市販されているものもあり、例えば、MKCシリケートMS51（加水分解率約４０％、SiO₂成分約５２％、三菱化学社製）、MKCシリケートMS56（加水分解率約５０％、SiO₂成分約５６％、三菱化学社製）等を挙げることができる。これらは、テトラメトキシシランモノマーを１重量％以下に除去したものである。また、これらの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定にて標準ポリプロピレングリコール換算で３００～１５００である。

【００７７】本発明において、上記テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物としては、シラノール基（SiOH基）とメトキシシリル基（SiOMe基）とのモル比が、（SiOH基）／（SiOMe基）＝１／１０以下であるものがより好ましい。SiOH基が多く存在すると、硬度の高い塗膜ができる反面、塗料組成物の貯蔵中に反応が起こり、増粘やゲル化等の不具合が起こりやすい。

【００７８】また、上記テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物としては、２～８量体の含有量が０～３０重量％のものが好ましい。３０重量％を超えると、塗膜性能が低下するほか、焼き付け時に揮散する成分が多いために、塗膜表面に存在する親水性成分が少なくなり、親水性が保たれにくい。なお、上記２～８量体の含有量は、ガスクロマトグラフ法（GC）によって求めた値であり、TCD検出器を用い、２量体以上の部分加水分解縮合物の検出感度を２量体と同等として求めた値である。

【００７９】更に、上記テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物としては、重量平均分子量が、GPC測定にて標準ポリプロピレングリコール換算で１５００～５０００であるものが好ましい。１５００未満であると、塗膜性能が低下し、揮散量が増大するほか、低分子量成分が多いために、塗膜内部に捉えられやすく、表面に浮上しにくくなり、５０００を超えると、貯蔵安定性の良い部分加水分解縮合物を得ることが困難であり、ゲル化しやすいものになりやすく、また、フィルム形成性樹脂（Ａ）との相溶性が低下する傾向となり、均一な塗料組成物を得ることが困難となる。

【００８０】このようなテトラメトキシシランの部分加水分解縮合物としては、市販されているものもあり、例えば、MKCシリケートMSSGNP（加水分解率６０％、２～８量体の含有量０～３０重量％、重量平均分子量１５００～３５００、三菱化学社製）等を挙げること

ができる。MKCシリケートMSSGNPは、溶媒がメタノールであるが、常法により、例えば、キシレン等の非極性溶媒に置換することもできる。

【００８１】本発明において、上記MKCシリケートMSSGNP等の（SiOH基）／（SiOMe基）のモル比が１／１０以下、２～８量体の含有量が０～３０重量％、GPC測定において重量平均分子量が標準ポリプロピレングリコール換算で１５００～５０００であるものを使用すると、例えば、フィルム形成性樹脂（Ａ）として熱可塑性フッ素樹脂を用いた場合、得られる塗膜の水の動的後退張力（Tr）が６０～６８dyn/cmと非常に大きい値を示し、塗膜表面の親水性が充分に発揮されており、耐汚染性や超低汚染性に優れていることが判る。また、このものを使用した塗料組成物は、後で詳述する骨材（Ｃ）を多量に含有しても、貯蔵安定性が極めて良好である。

【００８２】本発明において、上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物（Ｂ）のうち、加水分解率１００％未満の条件で加水分解、縮合して得られるものとしては、上記テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物のほか、テトラエトキシシランの部分加水分解縮合物を使用することができる。上記テトラエトキシシランの部分加水分解縮合物としては特に限定されないが、SiO₂として４０％のものが好ましい。

【００８３】上記テトラエトキシシランの部分加水分解縮合物は市販されているものもあり、例えば、ES-40（コロコート社製）、シリケート40（多摩化学社製）、TES40（ヘキスト社製）、シルボンド40（ストフファー社製）、エチルシリケート40（ユニオンカーバイド社製）等を挙げることができる。

【００８４】上記テトラエトキシシランの部分加水分解縮合物は、オリゴマーであり、上述したように、低分子量成分が混在しており、塗膜性能が低下する。しかしながら、テトラエトキシシランの部分加水分解縮合物においては、上記低分子量成分が混在しているものであっても、上記低分子量成分の含有量が少ないものを選択して使用することができる。

【００８５】上記テトラエトキシシランの部分加水分解縮合物において、加水分解率は、通常０～１００％である。加水分解率が６５～７０％のものは、加水分解、縮合を行う際に使用する媒体、例えば、アルコール等の有機溶媒を反応後に除去することなく、部分加水分解縮合物を希釈した状態で使用することが好ましい。また、上記低分子量成分が混在したものを更に加水分解、縮合させて部分加水分解縮合物にしてもよい。上記有機溶媒で希釈した場合、テトラエトキシシランの部分加水分解縮合物としては、加水分解率が２０～１００％のものが好ましい。２０％未満であると、モノマーが残存しやすい。

【００８６】上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解

解縮合物(B)の配合量は、塗料組成物固形分100重量部に対して、0.1~30重量部が好ましい。0.1重量部未満であると、親水化の効果が小さく、30重量部を超えると、添加した量に応じた親水化の効果が得られず、塗料組成物の貯蔵安定性が低下し、構造粘性が高いために塗装しにくい。より好ましくは、1~10重量部である。

【0087】本発明で使用される骨材(C)は、大きさが0.1~40 μm である無機骨材(c1)及び粒径が0.01~30 μm である有機高分子粒子(c2)からなる群より選択される少なくとも1種である。上記骨材(C)は、得られる塗膜の硬度、強度を高め、耐傷つき性を向上させるために使用される。

【0088】上記無機骨材(c1)は、大きさが0.1~40 μm である。ここで、大きさとは、例えば、無機骨材の形状が粒子状のものである場合には、径の長さを表し、鱗片状のものである場合には、鱗片形状の幅の長さを表し、桿状又は繊維状のものである場合には、桿又は繊維の直径(太さ)を表す。不定形のものである場合には、通常、上述したいずれかの形状と近似することができるので、近似した形状の大きさを表す。

【0089】上記無機骨材(c1)の大きさが0.1 μm 未満であると、得られる塗膜の硬度、強度が不十分となり、40 μm を超えると、得られる塗膜が不均一となり、塗膜性能や外観に問題があるので、上記範囲に限定される。好ましくは、1~20 μm である。従って、本発明における無機骨材(c1)には、通常の塗料用顔料、例えば、着色顔料、体質顔料、防錆顔料等のように、粒径が0.1 μm 未満のものは含まれない。

【0090】上記無機骨材(c1)は、モース硬度が5~8であることが好ましい。5未満であると、得られる塗膜の硬度、強度が不十分となって耐傷つき性が不十分となる場合があり、8を超えると、粉砕が困難であるので、塗料用骨材として大きすぎて、塗膜性能が不十分となる。より好ましくは、6~7である。

【0091】上記無機骨材(c1)としては特に限定されず、例えば、けい酸カルシウム、長石等のけい酸塩；セッコウ、硫酸バリウム等の硫酸塩；溶融シリカ、石英、湿式シリカ、乾式シリカ等のシリカ；金属酸化物；珪藻土；ガラス；天然又は合成の雲母；シラスパルーン；カオリン、クレイ類、タルク等の無機物粉末の溶融合金；シリカ担体にカルシウムイオンを担持したもの等を挙げることができる。なかでも、けい酸塩、硫酸塩、シリカ、金属酸化物、珪藻土、ガラス、天然又は合成の雲母が好ましく、けい酸カルシウム、硫酸バリウム、ガラス繊維がより好ましい。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0092】上記ガラス繊維としては、モース硬度が5~8であり、直径が1~30 μm であり、繊維長が1~200 μm であるものが好ましい。このものを使用した

場合には、得られる塗膜の硬度が非常に高く、塗膜強度、柔軟性に優れているので、PCM用に好適である。

【0093】上記無機骨材(c1)としては、市販されているものもある。具体的には、例えば、マイクロマイカC4000(雲母、大きさ10 μm 、鱗片状、モース硬度2.5、白石カルシウム社製)；マイクロセルC(けい酸カルシウム、大きさ3.4 μm 、不定形、モース硬度5~6、島田商会社製)；マイクロセルE(けい酸カルシウム、大きさ2.1 μm 、不定形、モース硬度5~6、島田商会社製)；ミネックス#7(長石、大きさ4.5 μm 、モース硬度5~6、白石工業社製)；沈降性硫酸バリウムB54(硫酸バリウム、大きさ1.2 μm 、モース硬度3.0~3.5、堺化学工業社製)；ハリミックS-CO(溶融シリカ、粒径23 μm 、球状、モース硬度7、マイクロン社製)；シリカパウダーSP-10(石英、大きさ8 μm 、モース硬度7、大阪窯業社製)；ニブシールSS70B(湿式シリカ、大きさ3.8~4.5 μm 、モース硬度7、日本シリカ工業社製)；サイロイド244(湿式シリカ、大きさ1.8 μm 、不定形、モース硬度7、富士デビソン社製)；MIO#40(酸化鉄、大きさ21 μm 、鱗片状、モース硬度5.5、菊地カラー社製)；マイクログラスサーフェストランドREV-1(無アルカリガラス繊維、径13 μm 、長さ35 μm 、繊維状、モース硬度6.5、日本硝子繊維社製)；GB210(ガラスビーズ、粒径30 μm 、球状、モース硬度6.5、日本硝子繊維社製)等を挙げることができる。また、これらのほか、サンキライトYO4($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の中空ビーズ、粒径40 μm 、球状、三機工業社製)；バーグスアイスパーク($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 、大きさ1.4 μm 、バーグスピグメント社製)；セビオライト($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO}$ の粉砕品、大きさ30 μm 、白石カルシウム社製)等を使用してもよい。

【0094】本発明においては、上記無機骨材(c1)の塗料組成物中での安定性をより高めるために、無機骨材(c1)としてシランカップリング処理されたものを使用することが好ましい。上記シランカップリング処理としては、例えば、無機骨材(c1)100重量部に対して、シランカップリング剤10~50重量部を加えて反応させること等により行うことができる。上述の方法においては、シランカップリング剤の添加量は、上記の範囲内が好ましい。10重量部未満であると、得られる塗料組成物の貯蔵安定性、耐酸性、耐アルカリ性及び光沢が改善されず、50重量部を超えると、塗膜硬度、耐水性、耐湿性等の塗膜性能が低下する。

【0095】上記シランカップリング処理の反応条件としては、室温で1日以上反応させればよいが、反応時間の短縮等のために反応を促進する必要がある場合には、適当な温度に加温してもよい。この際、シランカップリ

ング剤が互いに縮合して粘度の上昇やゲル化の発生を起こさない程度に加熱する必要がある。

【0096】また、シランカップリング処理としては、上述のほか、シランカップリング剤として作用するシリケートを用いて塗料の製造をする際に、顔料分散ペーストを調製する段階で処理することでもできる。具体的には、顔料分散樹脂又は分散樹脂を兼用するメインバインダーと、着色顔料、体質顔料等の顔料と、シランカップリング剤として作用するシリケートとを、例えば、顔料100重量部に対して、シランカップリング剤として作用するシリケート1～10重量部、メインバインダー10～50重量部の割合で混合してガラスビーズミル等の通常的手段で分散すればよい。なお、上記メインバインダーとシランカップリング剤として作用するシリケートとは、分散時に凝集する等の不具合をきたす場合があるので、組み合わせに留意する必要がある。

【0097】上記シランカップリング剤としては特に限定されないが、上記一般式(1)で表されるアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物を使用することが好ましい。上記一般式(1)で表されるアルコキシシラン化合物の具体例としては、上述したもののほか、例えば、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、*n*-デシルトリメトキシシラン、*n*-ヘキサデシルトリメトキシシラン、1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ノナフルオロブチルエチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド等を挙げることができる。

【0098】なかでも、SiOH基と反応しやすいので、上記一般式(1)において、 $n=1$ かつ R^2 がメチル基であるトリメトキシシリル型のものが好ましい。この場合、 R^1 が、 γ -メタクリロキシプロピル基、 γ -グリシドキシプロピル基、メチル基、エチル基、ビニル基、フェニル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*i*-ブチル基、*n*-デシル基、*n*-ヘキサデシル基、トリメトキシシリルヘキシル基、 γ -ジブチルアミノプロピ

ル基、ノナフルオロブチルエチル基であるものが好ましい。具体的には、例えば、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0099】上記無機骨材(c1)をより安定化するためには、上記シランカップリング剤として、上記一般式(1)で表されるアルコキシシラン化合物のうち R^2 がメチル基であり $n=0$ であるテトラメトキシシランを、加水分解率100%未満の条件で部分加水分解縮合を行って得られるテトラメトキシシランの部分加水分解縮合物であって、シラノール基(SiOH基)とメトキシシリル基(SiOMe基)とのモル比が、(SiOH基)/(SiOMe基)=1/10以下であり、2～8量体の含有量が0～30重量%であり、重量平均分子量が1500～5000であるものを使用することが好ましい。

【0100】また、本発明においては、上記無機骨材(c1)としては、塗料組成物への配合量が少量であっても硬度を高めることができ、塗膜外観も良好となるので、けい酸塩、硫酸塩、金属酸化物、珪藻土、ガラス、天然又は合成の雲母等のシリカ以外の繊維状又は粒子状の無機骨材と、シリカとを併用することが好ましい。この場合、上記シリカと上記シリカ以外の繊維状又は粒子状の無機骨材との配合重量比が、(シリカ)/(シリカ以外の無機骨材)=2/98～30/70が好ましい。上記シリカの配合重量比が2未満であると、シリカを併用する効果がなく、30を超えると、硬度が不十分となる。

【0101】なお、上記無機骨材(c1)のうち、上記シリカは、大きさが1～5 μ mが好ましい。一般に、コロイダルシリカや気相法シリカのようなシリカ微粉末は、粒径が0.01～0.1 μ mと小さく、得られる塗膜に必要な硬度を発現させるためには、大量に添加する必要がある。塗料組成物の貯蔵安定性に問題が生じるので、本発明においてシリカを使用する際には、大きさが1～5 μ mのものを使用することが好ましい。

【0102】本発明で使用される有機高分子粒子(c2)は、塗膜に強度を与え、耐傷つき性を付与するほか、塗膜に意匠性や滑り性を付加することができる。上記有機高分子粒子(c2)は、粒径が0.01～30 μ mである。0.01 μ m未満であると、コイル巻き取り時のプレッシャーマーク、形成加工時の塗膜の傷つき、施工時の塗膜傷つきや、形成機の摩耗、塗膜洗浄時の塗膜の傷に対して耐傷つき性の効果が不十分となり、30 μ mを超えると、得られる塗膜が不均一となり、強度に欠け、塗膜性能や外観に問題が生じるので、上記範囲に限定される。好ましくは、1～20 μ mである。

【0103】上記有機高分子粒子(c2)を構成する樹脂としては特に限定されないが、ポリテトラフルオロエ

チレン等のフッ素樹脂；スチレン／イソブレン共重合体、エチレン／アクリル共重合体、ポリエチレン、ポリスチレン等のポリオレフィン樹脂；シリコーン樹脂；セルローズ樹脂；アクリルウレタン樹脂等のポリウレタン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリエステル樹脂；フェノール樹脂；ポリメチルメタクリレート、スチレン／アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル等のアクリル樹脂；ベンゾグアナミン縮合物、メラミン／ホルムアルデヒド共重合体、尿素／ホルムアルデヒド共重合体等のアミノ樹脂；これらの変性樹脂等が好ましい。

【0104】上記有機高分子粒子（c2）としては、市販されているものもある。具体的には、例えば、ルプロンL2（ポリテトラフルオロエチレン、粒径5 μ m、ダイキン工業社製）、セフラールールF（ポリテトラフルオロエチレン、粒径5 μ m、セントラル硝子社製）、フルオンL169J（ポリテトラフルオロエチレン、粒径12 μ m、旭硝子社製）；FR3（スチレン／イソブレン共重合体、粒径10～30 μ m、綜研化学社製）、フロービーズEA209（エチレン／アクリル共重合体、粒径1～25 μ m、住友精化社製）、フローセンUF（ポリエチレン、粒径25 μ m、岐阜セラック社製）、ファインパールPB3006E（ポリスチレン、粒径6 μ m、住友化学社製）；トスパール120（シリコーン樹脂、粒径2 μ m、東芝シリコーン社製）；SP104S（アクリルウレタン樹脂、粒径10 μ m、日本触媒社製）；オルガソール2002D（ナイロン12、粒径18～22 μ m、日本リルサン社製）；バリナックスFC600P（ポリエステル樹脂、粒径25 μ m以下、三井東圧化学社製）；ベルパールR900（フェノール樹脂、粒径1～20 μ m、鐘紡社製）；MP100シリーズ（ポリメチルメタクリレート、粒径0.35～2.0 μ m、綜研化学社製）、SGP-70C（スチレン／アクリル共重合体、粒径20～30 μ m、綜研化学社製）、ジュリマーMB10A（ポリアクリロニトリル、粒径20～30 μ m、日本純薬社製）；エポスターL（ベンゾグアナミン縮合物、粒径10～20 μ m、日本触媒社製）、エポスターS12（メラミン／ホルムアルデヒド共重合体、粒径1.2 μ m、日本触媒社製）、エポスターM30（ホルムアルデヒド縮合物、粒径3 μ m、日本触媒社製）、パーコバックM3（尿素／ホルムアルデヒド共重合体、粒径5 μ m、ロンザジャパン社製）等を挙げることができる。

【0105】本発明において、上記骨材（C）は、上記無機骨材（c1）及び上記有機高分子粒子（c2）を組み合わせて使用することが好ましい。好ましい組み合わせとしては、例えば、長石／ポリテトラフルオロエチレン、長石／湿式シリカ／ポリテトラフルオロエチレン、長石／乾式シリカ／ポリテトラフルオロエチレン、ガラス繊維／ポリテトラフルオロエチレン、ガラス繊維／湿式シリカ／ポリテトラフルオロエチレン、ガラス繊維／

乾式シリカ／ポリテトラフルオロエチレン、ガラス繊維／ナイロン12、ガラス繊維／湿式シリカ／ナイロン12、ガラス繊維／ポリメチルメタクリレート、ガラス繊維／湿式シリカ／ポリメチルメタクリレート、ガラス繊維／ポリアクリロニトリル、ガラス繊維／湿式シリカ／ポリアクリロニトリル等を挙げることができる。

【0106】上記無機骨材（c1）及び上記有機高分子粒子（c2）の混合比は、所望する塗膜性能、例えば、硬度、耐傷つき性、滑り性、外観等により、適宜設定することができる。

【0107】上記骨材（C）の配合量は、塗料組成物固形分100重量部に対して、0.5～30重量部が好ましい。0.5重量部未満であると、硬度、強度が発現されず、耐傷つき性が不十分となり、100重量部を超えると、塗膜強度及び加工性が低下し、表面の平滑性、光沢が得られない。より好ましくは、0.5～20重量部である。

【0108】本発明の塗料組成物においては、上記骨材（C）を比較的多量に配合しつつ、貯蔵安定性（沈降安定性）を確保することができる。一般に、骨材（C）として無機骨材（c1）を使用すると、経時的に骨材が沈降してしまい、塗料の貯蔵安定性が悪くなることが知られている。このような塗料を使用すると、均一な塗膜が得られなくなり、水分を通過しやすくなって、耐食性の向上が期待できない。

【0109】本発明者らは、かかる欠点を克服すべく種々検討を重ねた結果、骨材（C）とアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物（B）とを併用した塗料組成物においては、SiO₂成分を含有する骨材（C）の大幅な安定化が実現されることを見いだした。すなわち、本発明では、塗料成分としてアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物（B）を使用しているので、骨材（C）として比重の大きい無機骨材（c1）を比較的多量に使用した場合であっても、塗料組成物中でシリケート成分が無機骨材（c1）の周囲に反応又は吸着し、安定化するので、無機骨材（c1）の沈降を抑制することができる。また、無機骨材（c1）をシランカップリング処理することによって、より貯蔵安定性を向上させることができる。更に、本発明の塗料組成物は、無機骨材（c1）との併用系において、沈降しやすい無機骨材（c1）の安定化が図られているので、有機骨材である有機高分子粒子（c2）を使用した場合の安定化も達成されることになる。従って、本発明においては、得られる塗膜の硬度、強度を高めるために使用される骨材（C）の配合量を多くすることができる。

【0110】また、本発明の塗料組成物は、上記アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物（B）により、得られる塗膜の耐汚染性を向上させることができるので、高硬度と耐傷つき性と耐汚染性とを兼ね備え、塗膜性能に優れた塗膜を得ることができ、屋外用塗料として

好適に使用することができる。更に、骨材 (C) として有機高分子粒子 (c 2) を用いる場合には、十分な強度を有し、滑り性にも優れた塗膜を形成することができるので、積雪の多い地方の屋根材等の雪滑り性が要求される資材にも適用することができる。

【0111】本発明の塗膜形成方法は、金属基材にプライマーを塗装した後、上述した本発明の塗料組成物を塗装する耐汚染性塗膜の形成方法である。

【0112】上記金属基材としては特に限定されず、例えば、亜鉛めっき鋼板、合金化亜鉛めっき鋼板、亜鉛／アルミニウムめっき鋼板、アルミニウムめっき鋼板、アルミニウム及びその合金、銅及びその合金、チタン及びその合金、蒸着金属、ステンレス鋼板、冷延鋼板等の金属素材の板状又はシート状のもの；これらの金属素材の形成物等を挙げることができる。

【0113】上記金属基材は、一般に、その表面に、例えば、りん酸亜鉛処理、反応型クロメート処理、塗布型クロメート処理等が施されたものを使用することが好ましい。また、クロメート処理を施された表面に、更に薄膜型有機複合被覆が施されたものであってもよい。

【0114】本発明の塗膜形成方法においては、上記金属基材と上記塗料組成物との密着性を高めるために、上記金属基材にプライマーが塗装される。上記プライマーは、エポキシ樹脂系プライマー、ポリウレタン変性エポキシ樹脂系プライマー、及び、ポリエステル樹脂系プライマーからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0115】上記プライマーは、得られる塗膜の硬度をより高めるために、繊維長若しくは粒径が0.1～40 μm であり、モース硬度が5～8である繊維状又は粒子状の無機骨材 (c 1)、及び、粒径が0.01～30 μm である有機高分子粒子 (c 2) からなる群より選択される少なくとも1種の骨材 (C) が含有されてなるものが好ましい。

【0116】上記繊維長若しくは粒径が0.1～40 μm であり、モース硬度が5～8である繊維状又は粒子状の無機骨材 (c 1) としては特に限定されず、例えば、本発明の塗料組成物において説明した骨材 (C) として例示したもの等を挙げることができる。上記粒径が0.01～30 μm である有機高分子粒子 (c 2) としては特に限定されず、例えば、本発明の塗料組成物において説明した骨材 (C) として例示したもの等を挙げることができる。なかでも、ポリオレフィン樹脂、セルロース樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、アミノ樹脂、これらの変性樹脂が好ましい。

【0117】上記骨材 (C) の含有量は、上記プライマー固形分100重量部に対して、0.5～30重量部が好ましい。0.5重量部未満であると、塗膜の硬度を高める効果が小さすぎ、30重量部を超えると、表面の平

滑性が損なわれたり、塗膜強度や加工性が低下する。

【0118】上記塗料組成物の塗布方法としては特に限定されず、例えば、ロールコーター、エアースプレー、エアレススプレー、カーテンフローコーター等の一般に使用されている塗布方法を挙げることができる。これらは、基材の使用目的に応じて、適宜選択される。上記塗料組成物の塗装において、得られる塗膜の膜厚としては特に限定されないが、通常、乾燥膜厚が5～100 μm となるように塗装することが好ましい。

【0119】本発明においては、得られる塗膜の水の動的後退張力 (T_r) が55 dyn/cm 以上であることが好ましい。ここで、上記水の動的後退張力 (T_r) とは、久保、上田の方法 (日本レオロジー学会、第43回レオロジー討論会講演要旨集233頁、1995年) に従って、図1に示した測定装置を用いて測定したものであり、特別な理論的前提に依存することなく、物理的測定によってのみ測定可能な値である。本発明者らは、特願平8-301339号において、上記水の動的後退張力 (T_r) が47 dyn/cm 以上を示す塗膜が、明瞭な耐雨垂れ汚染性を発現することを見だし、上記水の動的後退張力 (T_r) を耐雨垂れ汚染性の指標とすることができると明らかにした。

【0120】上記水の動的後退張力 (T_r) が55 dyn/cm 未満であると、耐汚染性、特に、長期間曝露における耐雨垂れ汚染性が不充分となる。より好ましくは、60 dyn/cm 以上である。本発明においては、上記部分加水分解縮合物として、テトラメトキシシランを、加水分解率100%未満の条件で部分加水分解縮合を行って得られる部分加水分解縮合物であって、シラノール基 (SiOH 基) とメトキシシリル基 (SiOMe 基) とのモル比が、(SiOH 基) / (SiOMe 基) = 1/10以下であり、2～8量体の含有量が0～30重量%であり、重量平均分子量が1500～5000であるものを使用することにより、塗膜の水の動的後退張力 (T_r) を60 dyn/cm 以上とすることができる。

【0121】焼き付け条件は、得られる塗膜の水の動的後退張力 (T_r) を55 dyn/cm 以上とするように、上記塗料組成物の反応温度に応じて適宜変更可能であり、通常、140℃、20分から250℃、30秒の範囲で行うことが好ましい。30秒～2分程度の短時間での焼き付けの場合には、到達板温で温度を管理し、190～230℃にするのが一般的である。また、上記塗料組成物が、常温乾燥塗料である場合には、室温で1日以上、好ましくは、2～3日、より好ましくは、1週間以上乾燥させる。

【0122】本発明の塗膜形成方法においては、上記プライマー及び上記塗料組成物の塗装及び焼き付けは、プライマーを塗布後、焼き付けて、その上に上記塗料組成物を塗布、焼き付ける、いわゆる2コート／2ベークで

もよく、上記プライマーを塗布後、焼き付けることなく、更に上記塗料組成物を塗布し、同時に焼き付ける、いわゆる2コート/1ベークでもよい。

【0123】本発明の塗膜形成方法は、上記塗料組成物を塗布した基材を焼き付けた後、更に、上記金属基材を水と接触させて加水分解反応を進行させることが好ましい。上記金属基材を水と接触させることによって、塗膜表面のSiOR基を効率よくSiOH基に加水分解することができるので、焼き付けた後に金属基材を水と接触させる方法は、塗膜の耐汚染性を向上させるのに効果的である。

【0124】上記のようにして塗膜が形成された塗装物は、良好な耐汚染性を示し、高硬度であり、耐傷つき性に優れているので、屋外で使用される建造物や道路資材等の基材として好適である。上記塗装物もまた、本発明の一つである。

【0125】本発明の塗膜形成方法は、金属基材の表面にプライマーを塗装した後、上述した本発明の塗料組成物を塗装しているので、金属と塗膜との密着性が良好であり、高硬度で耐傷つき性に優れ、良好な耐汚染性を示すだけではなく、塗膜性能に優れた塗膜を形成することができる。また、上記プライマーが骨材(C)を含有したものである場合には、得られる塗膜の硬度、強度をより高めることができ、耐傷つき性を更に向上させることができる。

【0126】本発明の塗料組成物及び塗膜形成方法は、PCM、ポストコートメタルにも適用可能であり、良好な耐汚染性、硬度、耐傷つき性、滑り性等を有している特徴を生かして、屋根材、壁材等の建築用資材；フェンス、ポール、ガードレール、高速道路の防音壁、桁カバー、トンネル内装材等の道路資材；ベンチ等のエクステリア材等；掘割材等の屋外金属製品の耐汚染性や耐傷つき性、雪滑り性等が重視される用途に特に好適である。

【0127】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0128】製造例1 アクリルポリオール樹脂の合成
加熱装置、攪拌機及び還流冷却器を備えた反応器に、キシレン49重量部及びシクロヘキサノン10重量部を仕込み、攪拌しながら115℃まで昇温して保持し、メチルメタクリレート36.7重量部、エチルメタクリレート31.4重量部、及び、2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ε-カプロラクトン(1:2)付加物(PCM-FM-2、ダイセル化学工業社製)31.9重量部からなる混合物100重量部と、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート4.5重量部との混合物を滴下ロートから3時間かけて滴下した。滴下終了後30分間115℃に保ち、ついでt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.5重量部を添加した。添加

後更に2時間115℃にて攪拌し、反応を終了し、アクリルポリオール樹脂(A-1)を得た。得られたアクリルポリオール樹脂(A-1)は、不揮発分50.0%、ヒドロキシル価50mg KOH/g、SP値11.5、数平均分子量5000であった。

【0129】製造例2 ポリエステルポリオール樹脂の合成

加熱装置、攪拌機、還流装置、水分離器、精留塔及び温度計を備えた反応器に、ジメチルテレフタレート36.2重量部、ネオペンチルグリコール20.1重量部、1,6-ヘキサンジオール22.8重量部を仕込み加熱した。原料が融解し、攪拌が可能となった後、ジブチルすずオキシド(DBTL)0.02重量部を投入して攪拌を開始し、エステル交換反応を行い、メタノールを留去した。100℃まで冷却した後、イソフタル酸31.0重量部、ε-カプロラクトン(ブラクセルM、ダイセル化学工業社製)4.2重量部を仕込み、反応温度を250℃まで昇温した。ただし、180~250℃の間は、4時間かけて一定温度、一定速度で昇温させた。生成した縮合水は、系外へ留去した。250℃に達したところで保温し、保温1時間後、反応器内に還流溶剤としてキシレン5重量部を徐々に添加し、溶剤存在下の縮合に切り換え、反応を続けた。樹脂酸価が1.0mg KOH/gに達したところで反応を終了し、100℃まで冷却し、ソルベッソ150を50重量部及びシクロヘキサノン50重量部加えて、ポリエステルポリオール樹脂(A-2)を得た。得られたポリエステルポリオール樹脂(A-2)は、不揮発分50%、ヒドロキシル価15mg KOH/g、数平均分子量8000であった。

【0130】製造例3 アクリル樹脂の合成

スチレン210.0重量部、メタクリル酸メチル160.0重量部、アクリル酸n-ブチル59.0重量部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル57.0重量部、メタクリル酸5.0重量部、カヤエステルO(t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、日本化薬アクゾ社製)7.0重量部、トルエン327.0重量部及び酢酸ブチル99.0重量部を110±2℃にて常法により反応させた。更に、カヤエステルO2.5重量部及びトルエン20重量部からなる混合液を滴下し、250℃にて1.5時間保持し、アクリル樹脂(A-3)を得た。得られたアクリル樹脂(A-3)は、酸価6.0mg KOH/g、ヒドロキシル価50mg KOH/g、数平均分子量13000、ガラス転移温度67℃、不揮発分50%であった。以下、本明細書中、配合量は、いずれも固形分比で表すものとする。

【0131】実施例1

アクリルポリオール樹脂(A-1)50重量部、酸化チタン顔料(タイペークCR91、石原産業社製)50重量部、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物①(加水分解率50%、重量平均分子量1020、2~8

量体の含有量41重量%) 8重量部、ガラス繊維(マイクロサーフェストランドREV-1、径13 μ m、長さ35 μ m、モース硬度6.5、日本硝子繊維社製) 5重量部をSGミルに投入し、ガラスビーズとともに30℃で1.5時間分散した。粒ゲージにて分散度を測定したところ、5ミクロン以下であった。更に、ブロックイソシアネート(ディスモジュールBL3175、住友バイエルウレタン社製) 15重量部と、触媒として、DBTLを固形分に対して0.1重量%添加し、ディスパーにて攪拌して塗料組成物を調製した。

【0132】実施例2

ポリエステルポリオール樹脂(A-2) 50重量部、酸化チタン顔料(タイペークCR91、石原産業社製) 50重量部、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物②(加水分解率55%、重量平均分子量1800、2~8量体の含有量26.8重量%) 5重量部、ガラス繊維(マイクロサーフェストランドREV-1、径13 μ m、長さ35 μ m、モース硬度6.5、日本硝子繊維社製) 5重量部、ポリメチルメタクリレートビーズ(テクポリマーMBX20、粒径20 μ m、積水化学社製) 5重量部をSGミルに投入し、ガラスビーズとともに30℃で1.5時間分散した。粒ゲージにて分散度を測定したところ、5ミクロン以下であった。更に、メラミン樹脂(スミマルM40S、住友化学社製) 5重量部、ブロックイソシアネート(コロネート2515、日本ポリウレタン社製) 15重量部と、触媒として、p-トルエンスルホン酸ジメチルアミノエタノール塩及びDBTLを固形分に対してそれぞれ0.3重量%及び0.1重量%添加し、ディスパーにて攪拌して塗料組成物を調製した。

【0133】実施例3

ポリエステルポリオール樹脂(A-2) 50重量部、酸化チタン顔料(タイペークCR91、石原産業社製) 50重量部、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物③(加水分解率60%、重量平均分子量2000、2~8量体の含有量21.9重量部) 5重量部、ガラスビーズ(GB210、粒径17 μ m、モース硬度6.5、東芝バロティーニ社製) 20重量部、ポリテトラフルオロエチレンパウダー(セフラルループF、粒径5 μ m、セントラル硝子社製) 2重量部をSGミルに投入し、ガラスビーズとともに30℃で1.5時間分散した。粒ゲージにて分散度を測定したところ、5ミクロン以下であった。更に、メラミン樹脂(サイメル235、メトキシ/プトキシ混合変性メラミン樹脂、三井サイテック社製) 15重量部と、触媒として、p-トルエンスルホン酸ジメチルアミノエタノール塩を固形分に対して0.3重量%添加し、ディスパーにて攪拌して塗料組成物を調製した。

【0134】実施例4

ベース塗料として、ユニフロンC(白)(ポリフッ化ビ

ニリデン/アクリル混合樹脂系熱可塑性塗料、日本ペイント社製)を使用した。ユニフロンC(白)は、樹脂固形分100重量部に対して、酸化チタン顔料(タイペークCR97、石原産業社製) 100重量部を添加し、ガラスビーズミルで顔料を分散させた塗料である。ユニフロンC(白) 100重量部、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物①(加水分解率50%、重量平均分子量1020、2~8量体の含有量41重量%) 5重量部、ポリアクリロニトリルビーズ(タフチックAM、粒径11 μ m、東洋紡社製) 5重量部をディスパーにて攪拌して塗料組成物を調製した。

【0135】実施例5

ユニフロンC(白) 100重量部、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物②(加水分解率55%、重量平均分子量1800、2~8量体の含有量26.8重量%) 5重量部、ポリメチルメタクリレートビーズ(テクポリマーMBX20、粒径20 μ m、積水化学社製) 10重量部をディスパーにて攪拌して塗料組成物を調製した。

【0136】実施例6

ユニフロンC(白) 100重量部、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物③(加水分解率60%、重量平均分子量2000、2~8量体の含有量21.9重量部) 5重量部、ガラス繊維(マイクロサーフェストランドREV-1、径13 μ m、長さ35 μ m、モース硬度6.5、日本硝子繊維社製) 5重量部、ポリテトラフルオロエチレンパウダー(MAXIFLUOR WHITE2B1-A、粒径5~7 μ m、ローターインターナショナル社製) 2重量部をディスパーにて攪拌して塗料組成物を調製した。

【0137】実施例7

ユニフロンC(白) 100重量部、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物③(加水分解率60%、重量平均分子量2000、2~8量体の含有量21.9重量部) 8重量部、ガラス繊維(マイクロサーフェストランドREV-1、径13 μ m、長さ35 μ m、モース硬度6.5、日本硝子繊維社製) 5重量部、ポリメチルメタクリレートビーズ(テクポリマーMBX20、粒径20 μ m、積水化学社製) 5重量部をディスパーにて攪拌して塗料組成物を調製した。

【0138】実施例8

アクリル樹脂(A-3) 50重量部、酸化チタン顔料(タイペークCR91、石原産業社製) 50重量部、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物③(加水分解率60%、重量平均分子量2000、2~8量体の含有量21.9重量部) 10重量部、ガラス繊維(マイクロサーフェストランドREV-1、径13 μ m、長さ35 μ m、モース硬度6.5、日本硝子繊維社製) 5重量部をSGミルに投入し、ガラスビーズとともに30℃で1.5時間分散した。粒ゲージにて分散度を測定したと

ころ、5ミクロン以下であった。更に、イソシアネート（スミジュールN75、住友バイエルウレタン社製）5重量部を別に用意し、2液型塗料組成物を調製した。

【0139】実施例9

アクリル樹脂（A-3）50重量部、酸化チタン顔料（タイペークCR91、石原産業社製）50重量部、テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物③（加水分解率60%、重量平均分子量2000、2~8量体の含有量21.9重量部）7重量部、ガラス繊維（マイクロサ-フェストランドREV-1、径13 μ m、長さ35 μ m、モース硬度6.5、日本硝子繊維社製）5重量部、シリカ（ニブシールSS170X、大きさ2.7~3.5 μ m、モース硬度7、日本シリカ工業社製）2重量部、ポリメチルメタクリレートビーズ（テクポリマーMBX20、粒径20 μ m、積水化学社製）15重量部をSGミルに投入し、ガラスビーズとともに30℃で1.5時間分散した。粒ゲージにて分散度を測定したところ、5ミクロン以下であった。更に、イソシアネート（スミジュールN75、住友バイエルウレタン社製）5重量部を別に用意し、2液型塗料組成物を調製した。

【0140】比較例1

ガラス繊維を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして塗料組成物を調製した。

比較例2

テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物①を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして塗料組成物を調製した。

【0141】比較例3

ガラス繊維5重量部をオルガノシリカゾル（MIBK-ST、粒径0.01 μ m、モース硬度7、日産化学社製）20重量部としたこと以外は、実施例1と同様にして塗料組成物を調製した。

比較例4

ガラス繊維5重量部を粗大シリカ（ニブシールSS30S、粒径100 μ m、モース硬度7、日本シリカ工業社製）5重量部としたこと以外は、実施例1と同様にして塗料組成物を調製した。

比較例5

テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物①及びポリアクリロニトリルビーズを添加しなかったこと以外は、実施例4と同様にして塗料組成物を調製した。

【0142】実施例1~9及び比較例1~5で得られた塗料組成物について、貯蔵安定性及び水の動的後退張力（Tr）を測定、評価した。評価方法は、下記に従った。

【0143】貯蔵安定性

塗料組成物の粘度をシンナーを用いて60秒（フォードカップ#4、20℃）に調整した後、20℃の恒温条件で1週間保存した。保存後の塗料の沈殿物を確認した。結果を表1に示した。

○：沈降物がほとんどない、又は、沈降物があっても、ゆるやかな手攪拌で均一になる

△：沈降物はあるが、ディスパー攪拌（1000rpm）で均一になる（ソフトケーキ状）

×：沈降物がハードケーキ状で、ディスパー攪拌によっても塗料組成物にブツが残る

【0144】水の動的後退張力（Tr）の測定

塗膜を形成させる面の裏面が、ポリテトラフルオロエチレンテープによりバックシールされた縦50mm、横25mm、厚さ0.5mmの大きさの試験片に各塗料組成物を用いて塗膜を形成させた後、図1に示した測定装置を用いて、支持台の移動速度20mm/分で塗装板にかかる荷重を測定し、水の動的後退張力（Tr）を算出した。塗装板の周囲長は、150mmであった。結果を表1に示した。

【0145】塗装板調製方法

基材として、りん酸亜鉛処理を行った厚さ0.4mmの亜鉛めっき鋼板を用い、その表面に、ポリエステル樹脂系プライマー（フレキコートP600プライマー、日本ペイント社製）を乾燥膜厚6 \pm 1 μ mとなるようにパ-コーターで塗布し、到達板温220℃、1分で焼き付けた。その後、乾燥膜厚20 μ mとなるように、実施例1~10及び比較例1~5で得られた各塗料組成物をパ-コーターで塗布し、到達板温220℃で1分焼き付けて塗膜を形成した。得られた塗膜について、鉛筆硬度、耐傷つき性、耐汚染性（油性速乾インキ、カーボン）及び耐雨垂れ汚染性を測定、評価した。評価方法は、以下のとおりであった。

【0146】鉛筆硬度

JIS K 5400に従って、1時間以上乾燥させた塗膜にJIS S 6006に規定される鉛筆及び色鉛筆を用いて、鉛筆硬度試験を行い、塗膜に擦り傷が生じた鉛筆の濃度記号を塗膜の硬度とした。結果を表1に示した。

【0147】耐傷つき性

塗装板を2枚用意し、表面同士を重ね合わせ、その上に61mm ϕ の台をのせ、更に10kgの錘を台の上ののせて、塗装板の一方を90°手前に回転させ、いわゆる回転スクラッチ法により塗膜表面の傷を観察した。

○：表面に傷、剥離が非常に少ないもの

△：上塗りは削られ、下塗りが露出しているもの

×：表面に傷や剥離が生じ、金属素地から剥がれるもの

【0148】耐汚染性〔油性速乾インキ〕

塗装板に油性のフェルトペン（マジックインキ、赤色、寺西化学社製）で線を引き、室温で24時間乾燥した後、エタノールをしみこませたパッドで拭き取り、痕跡を調べた。結果を表1に示した。

○：痕跡なし

△：わずかに痕跡あり

×：痕跡あり

【0149】耐汚染性〔カーボン〕

塗装板に10%カーボンブラック水分散液2mlを滴下し、80℃で24時間乾燥後、水をしみこませたパッドで拭き取り、色差計を使用して非汚染域と拭き取り後の汚染域との色差ΔEを測定した。結果を表1に示した。

◎：ΔE=1未満

○：ΔE=1以上10未満

△：ΔE=10以上20未満

×：ΔE=20以上

【0150】耐雨垂れ汚染性（超低汚染性）

塗装板を垂直に設置し、10°の傾斜をもった30cm

の浪板（3mmピッチで深さ3mmの溝が切つてあるもの）の屋根から雨が塗装面に流れ落ちるようにし、大阪府寝屋川市にて6か月放置した後、汚染状況を観察し、以下の基準に従って目視で判定した。結果を表1に示した。

◎：雨筋がつかない

○：雨筋がわずかにつく

△：雨筋がかなりつく

×：雨筋が顕著につく

【0151】

【表1】

		実施例									比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5
配合組成（重量部）	タイプークCR91	50	50	50	---	---	---	---	50	50	50	50	50	50	---
	アクリルポリオール(A-1)	50	---	---	---	---	---	---	---	---	50	50	50	50	---
	ポリエスデルポリオール(A-2)	---	50	50	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	アクリル樹脂(A-3)	---	---	---	100	100	100	100	---	---	---	---	---	---	---
	ユニフロンC	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	100
	ディスモジュールBL3175	15	---	---	---	---	---	---	---	---	15	15	15	15	---
	コロネート2515	---	15	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	スミマール4405	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	サイマル235	---	---	15	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	スミジュールN75	---	---	---	---	---	---	---	5	5	---	---	---	---	---
	部分加水分解縮合物①	8	---	---	5	---	---	---	---	---	8	---	8	8	---
	部分加水分解縮合物②	---	5	---	---	5	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	部分加水分解縮合物③	---	---	5	---	---	5	8	10	7	---	---	---	---	---
	マイグロ-フェストラフ REV-1	5	5	---	---	---	5	5	5	5	---	5	---	---	---
	GB210	---	---	20	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	サンキライトYO4	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	ニブシールSS170X	---	---	---	---	---	---	---	---	2	---	---	---	---	---
	デクポリマーMBX20	---	5	---	---	10	---	5	---	15	---	---	---	---	---
	セフラルルーフ	---	---	2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	タフチックAM	---	---	---	5	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	MAXIFLUOR WHITE2BI-A	---	---	---	---	---	2	---	---	---	---	---	---	---	---
	MIBK-ST	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	20	---	---
	ニブシールSS30S	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	5	---
貯蔵安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○
水の熱的透過率(dyn/cm)		57	56	60	55	58	61	59	63	62	57	37	55	58	46
鉛筆硬度		5H	6H	6H	3H	3H	4H	4H	4H	4H	H	5H	H	5H	F
耐傷つき性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×	×
耐汚染性（油性速乾インキ）		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	△
耐汚染性〔カーボン〕		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	△	×
耐雨垂れ汚染		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×

【0152】以上のことから、アルコキシシランの部分加水分解縮合物の添加により、耐汚染性が向上し、骨材の添加により、耐傷つき性が向上することが判った。また、実施例1～9では、骨材を添加しても、塗料の貯蔵安定性に優れていることが判った。

【0153】製造例4 骨材含有プライマーの製造

スーパーラックDIFPO1プライマー（ウレタン変性エポキシ樹脂系／メラミン硬化型プライマー／ストロンチウムクロメート含有、日本ペイント社製）の塗料固形分100重量部に対し、バリタ（沈降性硫酸バリウム100、粒径0.5μm、モース硬度3.0～3.5、堺化学工業社製）5.0重量部、ガラス繊維（マイクロサーフェストランドREV-1、径13μm、モース硬度6.5、日本硝子繊維社製）5.0重量部を加え、ディスペーで攪拌して、無機骨材含有プライマーを得た。

【0154】実施例10

亜鉛めっき鋼板に、塗布型クロメート処理を施し、製造例4で得られた骨材含有プライマーを乾燥膜厚6±1μ

mとなるようにバーコーターで塗装した。到達板温830℃、50秒で焼き付けた。更に、その上に、実施例1で得られた塗料組成物を乾燥膜厚20μmとなるようにバーコーターで塗布し、到達板温220℃で1分焼き付けて塗膜を形成した。得られた塗膜の鉛筆硬度を実施例1と同様にして評価したところ、6Hであった。

【0155】実施例11

実施例1で得られた上塗り塗料組成物の代わりに、実施例4で得られた上塗り塗料組成物を使用したこと以外は、実施例10と同様にして塗膜を形成した。得られた塗膜の鉛筆硬度を実施例1と同様にして評価したところ、4Hであった。

【0156】実施例10、11から、骨材含有プライマーを使用すると、同一の塗料組成物を用いて塗膜を形成した実施例1、4と比較して、塗膜の強度を更に高めることができることが判った。

【0157】

【発明の効果】本発明の塗料組成物は、上述の構成より

なるので、高硬度、高強度であり、耐傷つき性に優れ、耐汚染性、なかでも、耐雨垂れ汚染性に優れた塗膜を得ることができる。また、本発明の塗料組成物は、硬度、強度を高めるために骨材を使用しているが、塗料組成物中で骨材が沈降することなく、貯蔵安定性に優れている。更に、骨材として有機高分子粒子を用いた場合には、滑り性も優れており、雪滑り性等が要求される資材に好適に適用することができる。

【0158】本発明の塗膜形成方法は、本発明の塗料組成物を用いているので、高硬度、高強度であり、耐傷つき性、耐汚染性、その他の塗膜性能に優れた塗膜を得ることができる。また、骨材を含有したプライマーを使用

した場合には、塗膜の硬度、強度をより高めることができるので、耐傷つき性を更に向上させることができる。

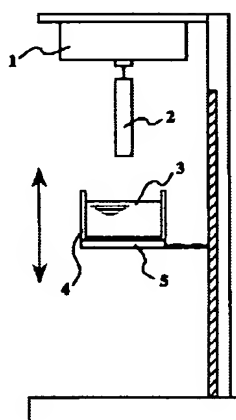
【図面の簡単な説明】

【図1】水の動的後退張力（ T_r ）を測定するための装置を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 ロードセル
- 2 試験片
- 3 測定液
- 4 容器
- 5 支持台

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C 0 9 D 175/00
183/04
201/00

識別記号

F I

C 0 9 D 175/00
183/04
201/00

(72) 発明者 岡井 敏博

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内